

- For more records, click the Records link at page end.
- To change the format of selected records, select format and click Display Selected.
- To print/save clean copies of selected records from browser click Print/Save Selected.
- To have records sent as hardcopy or via email, click Send Results.

✓ Select All  
✗ Clear Selections

Print/Save Selected

Send Results

Format  
Display Selected Free

D10

Dialog eLink: Order file history

1. ☐ 1/5/1 DIALOG(R)File 352:Derwent WPI (c) 2009 Thomson Reuters. All rts. reserv.

0002413841

WPI Acc no: 1982-55273E/198227

1-Paramenthene-8-thiol - useful perfume and aromatising agent

Patent Assignee: FIRMENICH SA (FIRM)

Inventor: DEMOIE E P; DEMOLE E P; ENGGIST P

Patent Family ( 7 patents, 11 countries )

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Update	Type
EP 54847	A	19820630	EP 1981110303	A	19811210	198227	B
JP 57131755	A	19820814	JP 1981207268	A	19811223	198238	E
US 4478865	A	19841023	US 1982429087	A	19820930	198445	E
EP 54847	B	19850424	EP 1981110303	A	19811210	198517	E
DE 3170206	G	19850530				198523	E
CA 1195099	A	19851015				198546	E
JP 1989055318	B	19891124				198951	E

Priority Applications (no., kind, date): CH 19809513 A 19801223

Patent Details

Patent Number	Kind	Lan	Pgs	Draw	Filing Notes
EP 54847	A	FR	12		
Regional Designated States,Original	CH DE FR GB IT LI NL SE				
EP 54847	B	FR			
Regional Designated States,Original	CH DE FR GB IT LI NL SE				
CA 1195099	A	EN			

Alerting Abstract EP A

Opds. of formula (I) and (II) are claimed. Also claimed is the use of cpds. (III) as an ingredient in perfumes, perfume bases, perfumed prods., and as an aromatising agent in foodstuffs, drinks, chewing gum, pharmaceutical prepn.s and tobacco. (I) is (S)-(-)-1-p-menthene-8-thiol and (II) is (R)-(+)-1-p-methene-8-thiol.

(III) has a fresh, fruity note, esp. for enhancing the flavour of natural fruit juices such as apricot, peach, passion fruit, blackcurrant and (esp.) grapefruit.

Title Terms /Index Terms/Additional Words: PARA; MENTHENE; THIOL; USEFUL; PERFUME; AROMA; AGENT; FRUIT; JUICE; FLAVOUR; GRAPEFRUIT

Class Codes

International Patent Classification

IPC	Class Level	Scope	Position	Status	Version Date
A23L-001/22			Main		"Version 7"
A23L-001/226; A23L-001/235; A23L-002/02; A24B-015/34; A24B-003/12; A61K-007/46; C07C-149/26; C11B-009/00			Secondary		"Version 7"

ECLA: A23L-002/56, A24B-015/34, C07C-149/00+2, C07D-303/04, C07D-331/02, C11B-009/00D4

US Classification, Current Main: 426-535000; Secondary: 568-061000

US Classification, Issued: 426535, 56861

File Segment: CPI; EngPI

DWPI Class: B05; B07; D13; D18; D23; E15; P15

Manual Codes (CPI/A-N): B10-E03; B12-J01; D03-H01B; D07-D; D10-A05; E10-E03

Derwent WPI (Dialog® File 352): (c) 2009 Thomson Reuters. All rights reserved.

✓ Select All  
✗ Clear Selections

Print/Save Selected

Send Results

Display Selected Format  
Free

© 2009 Dialog LLC All Rights Reserved

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—131755

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

C 07 C 149/26

A 24 B 3/12

A 61 K 7/46

識別記号

庁内整理番号

7162—4H

6543—4B

6675—4C

⑭ 公開 昭和57年(1982)8月14日

発明の数 5

審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑮ 1-*p*-メンテン-8-チオール、これを用いる官能特性を強化、改良又は変更する方法、賦香組成物及び香料組成物

⑯ 特 願 昭56—207268

⑰ 出 願 昭56(1981)12月23日

優先権主張 ⑱ 1980年12月23日 ⑲ スイス(C H) ⑳ 9513/80-2

㉑ 発 明 者 エドアルト・ポール・ドモール  
スイス国フアート・コペ・シユ

マン・デ・グラン・イトン(番地なし)

㉒ 発 明 者 ポール・アンジ

スイス国ジュネーヴ・シユマン・モイズ・デブール39

㉓ 出 願 人 フィルメニツヒ・ソシエテ・アノニム

スイス国ジュネーブ・ルート・ド・レール(番地なし)

㉔ 代 理 人 弁理士 矢野敏雄

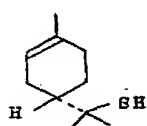
明 細 書

1 発明の名称

1-*p*-メンテン-8-チオール、これを用いる官能特性を強化、改良又は変更する方法、賦香組成物及び香料組成物

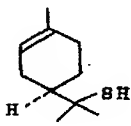
3 特許請求の範囲

1. 式:



(1a)

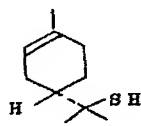
又は



(1b)

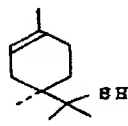
の (S) - ( - ) - 又は (R) - ( + ) - *p*-メンテン-8-チオール。

2. 式:



(1a)

又は



(1b)

の (S) - ( - ) - 及び (R) - ( + ) - *p*-メンテン-8-チオールのエナンチオマー化合物の1種を主成分とする組成物。

3. 賦香作用量のラセミ体又はエナンチオマーの形の1-*p*-メンテン-8-チオールを添加することを特徴とする、食料品、飲料、チューイングガム、医薬製剤及びタバコ製品の官能特性を強化、改良又は変更する方法。

4. 飲料はグレープフルーツ又はグレープフルーツ類似組成物よりなる、特許請求の範囲第3項記載の方法。

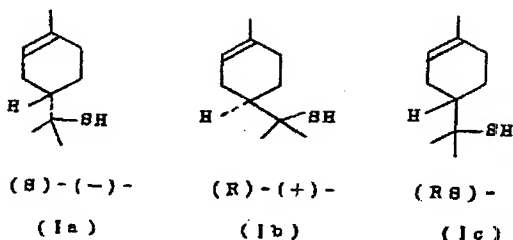
5. 1-*p*-メンテン-8-チオールを約0.001~0.010 ppm(重量)の濃度で使用する、特許請求の範囲第3項記載の方法。

6. 作用成分として1-*p*-メンテン-8-チオールを含有することを特徴とする賦香組成物。

7. 作用成分として1-*p*-メンテン-8-チオールを含有することを特徴とする香料組成物。

### 3 発明の詳細な説明

本発明は香料及びフレーバーの分野に関する。特に、これは、式：



のラセミ体及びエナンチオマーの形の双方を包含する式：



の硫黄含有テルペンの使用に関する。

本発明により、香料及び香料含有製品の芳香特性及び食料品、飲料、チューインガム、医薬製剤及びタバコ製品のフレーバー特性を強化、改良又は変更する方法が得られ、この方法は、

特性は特別であることが判明した。

意想外にも、この化合物(I)は、文献に公知である最も強力な成分で示されるものよりも実際にはるかに高い不均一な強度を有することが判明した。それらの知覚強度は、P.P.b (億万分の1)の程度であり、詳細には、(R)-(+)-1-p-メンテン-8-チオールに関しては $2 \times 10^{-5}$  ppb、(S)-(-)-1-p-メンテン-8-チオールに関しては $8 \times 10^{-5}$  ppbである。このことは、本発明により、中に添加される香料又はフレーバー組成物の全重量に対する数ppbの低濃度で(I)式の化合物を使用することにより顕著な作用効果が得られることを意味している。化合物(I)の明確な確保は、非常に高度に希釈する際のみ明らかになり、純粋な状態でのそれらの芳香は、明らかである。

特異な官能特性に基づき、化合物(I)は、グレープフルーツジュースの長時間耐久性の典型的な味覚及び芳香の忠実な再現を満足するこ

特開昭57-131755(2)

それらに作用量の式(I)の化合物を添加する工程よりなる。

本発明により、作用成分として(I)式の化合物を含有する香料及び賦香組成物も得られる。

最後に、本発明は、新規の(S)-(-)-1-p-メンテン-8-チオール及び(R)-(+)-1-p-メンテン-8-チオールに関する。

(I)式で定義される化合物は、ラセミ体形で科学文献に1度だけ記載されている1-p-メンテン-8-チオールである[G. A. トルチコフ (Tolstikov) 等による、Neftekhimiya 19巻425~9頁(1979年)、Chem. Abstr. 91巻1072524(1979年)参照]。しかしながら、この文献には、前記組成物の官能特性に関しては何の記載もなく、その香料成分又は賦香成分としての使用可能性に関する記載も暗示も存在しない。

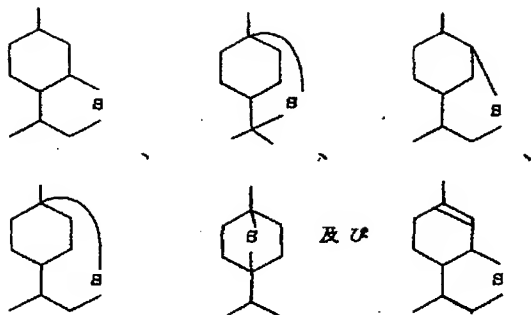
ところで、化合物(I)は非常に有用な嗅覚及び味覚特性を有するばかりでなく、それらの

とができることが明確にもなった。

パラタビリティ(Palatability)に関して、現在市場で入手される組成物は、一般に、不満足であると認められており、そのいずれも、実際に、消費者に天然ジュースの特徴的新鮮性を示すことができない。

いずれにせよ、殊にこの果物の芳香の調査における多くの試験チームでかなりの努力をした際に、本発明の発見は意想外である。

この調査の1例がスリバス・R・スリニバス(Brivas R. Brinivas)により、冷圧縮されたグレープフルーツ皮の芳香の分析に関連して研究されている[the summary of the communication Presented by this author at the Middle Atlantic Regional Meeting of the American Chemical Society March 1979, Sec. 7参照]。この著者は、式：



の二環式硫黄化合物で行なつた測定を報告している。この著者は生成物(1)に関することは何ら記載していない。

この公知文献は、キサントゲン酸アリルを用い、特に、化合物(1)の構造に類似の構造を有するテルペン性メルカプタンを製造することのできる方法を介して、アリル性メルカプタンの製法を教示している。本発明は、特に、式：



成分に対しても非常に明確な役割をはたす。

香料組成物、基礎剤又は濃縮物の製造に使用できる割合は、広範囲に変動する。しかしながら、それらの強度に基づき、その割合は、それらが添加される組成物、基礎剤又は濃縮物の重量に対して数ppmである。

フレーバーの分野では、この濃度を更に低くすることができる。このように、化合物(1)をppbの濃度で、例えば約0.001~0.010ppmの濃度で使用する際に顕著な作用効果が認められた。

これらの値は、限定的に解釈すべきではない。当業者にとって、実際に、所定組成物中の種種異なる成分を調和させることが望ましい場合には、濃度の変化が必要であり、この濃度は製品又は食料品の香料又はフレーバーに望ましい性質に応じて決まることは公知である。

化合物(1)単独の形で又はそれらの環状誘導体殊にエンド-4,7,7-トリメチル-6-チアピシクロ[3.2.1]オクタン(大抵

の化合物に関する〔前記引例文献11頁の化合物(40)参照〕。この文献は非常に広い用語で、こうして得られたアリル性メルカプタンは、花様及び木材様の有用な芳香を有するが、引例化合物(a)に関する特別な記載は存在しない。

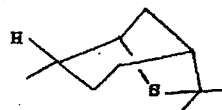
それらの官能特性に基づき、化合物(1)は、香料及びフレーバーの双方における広い用途が認められ、ここでは柑橘類特にグレープフルーツの典型的な芳香及びフレーバーを与え、発現させ、かつ改良することに寄与している。例えばグリーン果実の天然特性を改良することにより、オレンジ又はレモン油に新鮮さを与える。

ベルガモット油に化合物(1)を添加することにより、持続性と強度を与える意想外かつ特に快適な効果が認められている。

オー・フレッシュ(eaux fresh)型の組成物中で使用すると、これらは、柑橘類成分に対してだけでなく、高尚性及び活力を与えるべきビジャスミン(Vis-a-Vis Jasmin)及び木材共

の調査適用形でこれと非常に満足に反応する)と混合して使用することができる。

特定の貯蔵条件下で1-p-メンテン-8-チオールは、それ自体、式：



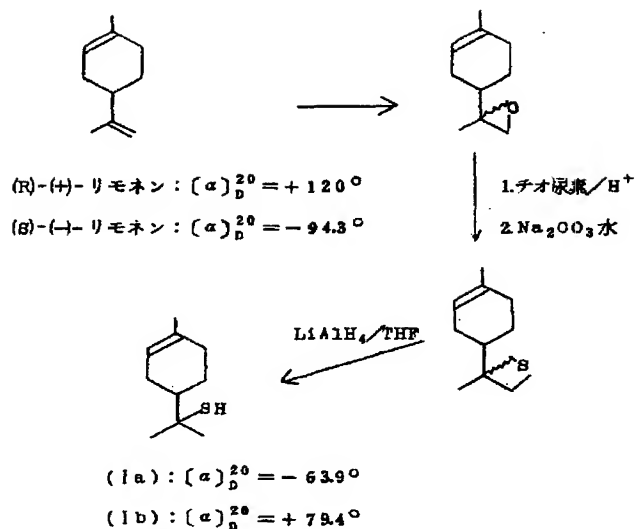
の閉環異性体になることが認められた。

その結果、その貯蔵時間を高めることが望ましい場合に安定剤の使用が必要になる。

このような閉環は、顕著にラジカル反応に依ることは推測できるので、好適な安定剤の例としては3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-アニソール(BHA)、tert-ブチル-ヒドロキノン(TBHQ)又はトコフェロールが包含される。

1-RB-(±)-p-メンテン-8-チオールは、トルストコフ(Tolstikov)により記載された方法〔前記文献参照〕により製造できる。1B-(-)及び1R-(+)-エナンチオマーの双方は、次の反応式により製造した：

反応式：



これを実施する詳細な製法を次に示す。

a) 8, 9-エポキシ-1-p-メンテン

35%過酸化水素48.5g(0.5M)を次の混合物：

リモネン(R-(+)又はS-(-)-リモネン) 68g(0.5M)  
 ベンゾニトリル 51.5g(0.5M)

カグル-トルエン/酢酸エチル)で精製した。  
 沸点26℃/0.133Pa. IR: 1440、1175、910、840、790 $\text{cm}^{-1}$ 、MS:  $M^+ = 152$ 、 $m/e$ : 94、79、121、  
 NMR(90MHz): 1.28(3H, s)、1.65(3H, s)、  
 1.2~2.3(7H, m)、2.5~2.70(2H, m)  
 5.35(1H, s)  $\delta$  ppm.

b) 8, 9-エピチオ-1-p-メンテン

前記a)で製造したエポキシド2.98g(15.6mm)を、50℃で窒素気下に、次の混合物：

チオ尿素 1.19g(15.6mm)

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.47ml

及び

水 5.47ml

に滴加した。こうして得た混合物を約0℃で15分間攪拌し、次いで室温で14時間攪拌した。水60mlで希釈の後、水8.6ml中のNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1.66g(15.6mm)を前記混合物に滴加した(滴加時間1時間)。25℃で20分次いで50℃で25分間攪拌の後に、反応混合物をベ

特開昭57-131755(4)

0.1M Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>水

12.5ml

及び

メタノール

375ml

に滴加した(滴加時間15分)。

こうして得た混合物に、次いで20分にわたり、0.5M NaOH水溶液(反応温度を外部冷却により約40℃に保持)12.5mlを添加した。NaOH添加の後に25~40分の間、反応はなお発熱性であつた。次いで反応混合物をpH9.5~10.0(温度約40℃)に保持するために水中の5%NaOHを添加した。水で希釈の後に、反応混合物をCHCl<sub>3</sub>(3x)で抽出し、水中の10%Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(3x)で、次いで水中の5%KOH(1x)で、かつ最後に水で洗浄し、MgSO<sub>4</sub>上で乾燥させ、減圧下に濃縮した。得られた残分を石油エーテル(30~50)で処理し、室温で1時間保持し、かつ濾過した。澄明な溶液の蒸発の後に、所望エポキシド2.7gを含有する化合物の混合物8.70gが得られた。

分析用試料をカラムクロマトグラフィ(シリ

ンタン(3x)で抽出し、水(3x)で洗浄し、乾燥させ、蒸発させた。粗製物質の蒸発の後に、所望化合物1.44g(54%収率)が得られた。沸点40℃/0.133Pa.

IR: 1430、1375、1150、1065、915、785~800 $\text{cm}^{-1}$ 、

MS:  $M^+ = 168$ 、 $m/e$  68、

NMR(90MHz): 1.52(3H, s)、1.66(3H, s)、  
 1.2~2.2(7H, m)、2.30~2.50(2H, m)、  
 5.35(1H, s)  $\delta$  ppm.

c) 1-p-メンテン-8-チオール

テトラヒドロフラン(THF)12ml中の前記b)で製造した化合物0.637g(3.8mm)を窒素気下に、THF3ml中のLiAlH<sub>4</sub>7.2mg(1.9mm)の攪拌懸濁液に添加した。反応混合物を更に1時間還流させ、次いで0℃に冷却し、過剰のLiAlH<sub>4</sub>を水の添加により分解させた。次いで得られた混合物をエーテル(3x)で抽出し、有機相を水(3x)で洗浄し、乾燥し、かつ蒸発させた。粗製残分の分別蒸留の後に、

所望の1-*p*-メンテン-8-チオール0.450g  
(69%収率)が得られた。

沸点40.0/0.133Pa.

IR: 1440、1380、1155、1120  
及び795 $\text{cm}^{-1}$

NMR(90MHz): 1.35(3H,s), 1.40(3H,s), 1.56(1H,s),  
1.66(3H,s), 1.2-2.2(7H,m), 5.35(1H,m) $\delta$ ppm.

前記方法の記載において、温度は「 $^{\circ}$ 」で示し、略字は文献に一般的なものを意味する。

前記のように、フレーバーの分野で、本発明の儲貴含有テルペンは、グレープフルーツの特性芳香及び味の再現に特に好適である。しかしながら、それらの味覚特性は、それらのより広範な用途が観察できるようなものである。それらの新鮮かつ高尚な果物臭に基づき、化合物(1)は果物ジュース例えばアプリコット、桃、とけいそう実又は黒すぐり実ジュースの天然特性を強めるために使用できる。これらは、例えば、種々の飲料、浸出物、煎出液又は非栄養飲料例えばダイエット用飲料又は口腔浄化用物質

た。

味見の後に、この得られた飲料は、より高尚で、より水分の多い特性を示し、天然グレープフルーツの特別なフレーバーを思い起こさせることが報告された。

ラセミ性1-*p*-メンテン-8-チオールを(1a)及び(1b)式のエナンチオマーで代える際にまったく同様な結果が観察された。

#### 例2

市販のフルーツジュースの種々の試料を1-*p*-メンテン-8-チオールで、次表に記載の割合で試香した。芳味試験熟練者のパネルの評価報告は次のようにまとめられる。

試香された物質	用量(ppb)	評価
アプリコットジュース	1~2	より新鮮、よりなめらか、
桃ジュース	1~2	より高尚、より新鮮、
とけいそう実ジュース	2~3	より新鮮、より水分多い、 より典型的、
黒すぐりジュース	1~2	より典型的、

#### 例3

に芳香性を与えるためにも使用できる。これらは、チューイングガム、キャンディ、菓子類及びタバコにも快適な芳香特性を与える。

(1)式の種々異なる化合物の官能特性は非常に類似しているとしても、(8)-(1)-1-*p*-メンテン-8-チオールは、その(R)-(+)エナンチオマーよりも果実性が高く、硫黄性の低いことが認められた。しかしながら、これらの利用範囲は類似である。

次に実施例につき本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれのみに限定されるものではない。

#### 例1

酸味のある糖シロップ(さとうきび糖6kg、水10 $\ell$ 及びクエン酸から製造、このクエン酸は0.2%の割合で添加されている)10.0 $\ell$ に対して市販のグレープフルーツ油3.0gを用いた。前記の試香されたシロップの2試料に、それぞれ0.002及び0.005ppmの割合でラセミ性1-*p*-メンテン-8-チオールを添加し

次の成分を混合することによりハツカ型基礎剤試香組成物を製造した:

成分	重量部
ペパーミント油	800
オレンジ油	100
グレープフルーツ油	50
アニス油	50

次いで、95%エチルアルコール中のハツカ型基礎剤の10%溶液10gを希糖シロップ10.0 $\ell$ に添加することにより、試験フレーバー(A)及び対照フレーバー(B)を製造した。次いで、試験フレーバー(A)に1-*p*-メンテン-8-チオールで2~4ppbの割合で試香した。

味見の後に、このように試香されたシロップの芳香は、対照フレーバー(B)のそれよりもより高尚であり、より草木性であると報告された。

#### 例4

基礎香料組成物を次のようにして製造した。

成分	重量部
合成ベルガモット油	200
マンダリン油	50
マンダリンアルデヒド10% <sup>*1)</sup>	5
ラベンデイン油	50
ミロキサイド(MYROXYDE <sup>®1)</sup> )	5
合成シトロネロール	50
ヘキシル-シンナミツクアルデヒド	50
ヒドロキシシトロネロール	100
マヨール(MAYOL <sup>®1)</sup> )	10
合成オークモス10% <sup>*</sup>	50
セチパー(Cetyver <sup>1)</sup> )	50
黄水仙油10% <sup>*</sup>	10
ヘデイオン(HEDIONE <sup>®1)</sup> )	50
ガラキソライド(GALAXOLIDE <sup>®2)</sup> )	50
ムスクDTI <sup>1)</sup>	50
1-P-メンテン-8-チオール1 <sup>0</sup> / <sub>1000</sub> <sup>*</sup>	15
全量	795

\* クエン酸エテル中

1) フィルメニツヒAG、社(Firmenich S.A.)

(スイス-ジュネーブ在)製

2) インターナショナル・フレーバーズ・アンド  
・フラグランシス(Intern. Flavours & Frag-  
rances U.S.A.)社製。

1-P-メンテン-8-チオールの添加に基  
づき、前記組成物は、より強力でかつより高尚  
な芳香を得た。

代理人 弁理士

矢 野 敏 雄

